

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 8 日
Date of Application:

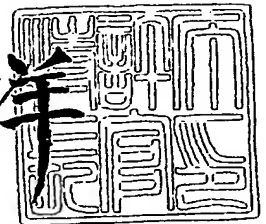
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 8 8 0 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 8 0 9 7]

出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s): 東 レ ・ ダ ウ コ ー ニ ン グ ・ シ リ コ ー ン 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 0 9 0 3 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034160
【提出日】 平成15年11月18日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 9/00
C08K 3/36
C08K 9/06
C09C 3/12

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 三原 諭

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 亀田 慶寛

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区下田町5-2-3
【氏名】 野村 泰生

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区上大岡東1-21-2-508
【氏名】 高橋 進

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000230331
【氏名又は名称】 日本ユニカー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

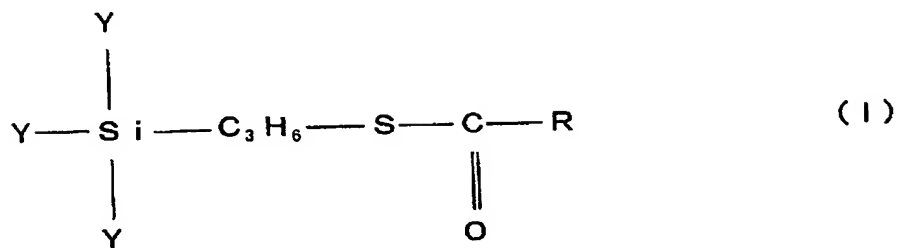
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



(式中、Yは独立にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ又はアセトキシ基を示し、Rは環式もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれるC₁～C₁₈の炭化水素基を示す)で表わされる少なくとも1種のシランカップリング剤Xで表面処理したシリカ。

【請求項 2】

前記シランカップリング剤Xで表面処理したシリカのかさ密度保持率が50～150%である請求項1に記載のシリカ。

【請求項 3】

少なくとも1種のジエン系ゴムを含むゴム成分100重量部並びに請求項1又は2に記載のシランカップリング剤Xで予め表面処理したシリカ20～100重量部を含んでなるゴム組成物。

【請求項 4】

シランカップリング剤Xの処理量がシリカ重量の1～25重量%である請求項3に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記ゴム成分が天然ゴム10重量%以上及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム20重量%以上を含む請求項3又は4に記載のゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】シランカップリング剤処理シリカ及びそれを含むゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明はシランカップリング剤処理シリカ及びそれを含むゴム組成物に関し、更に詳しくはシリカを配合するゴム組成物において、補強性を損なうことなく配合時のシランカップリング剤の関与する反応を抑制して、シリカの分散性を向上させ、耐摩耗性やウェットスキッド性能などを改良することができるシランカップリング剤表面処理シリカ及びそれを含むゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、乗用車タイヤ用トレッドコンパウンドではタイヤの低燃費化やウェットスキッド性能向上を図るためにシリカを配合することが主流となっている。このようなシリカ配合ゴム組成物には、補強性や加工性を改善する目的で、シリカと化学的に反応するアルコキシシリル基を分子内に有するシランカップリング剤、典型的にはデグサ社より市販の Si 69 が使用されている。しかしながら、このようなシリカ配合ゴム組成物は混合時などに、シランカップリング剤とシリカとの間の反応やシランカップリング剤を介したシリカとポリマーとの間の反応が伴うため、これらの反応によってアルコールが発生してポロシテイー化を起したり、混合温度を制御（例えば 140～165℃）しなければならないので生産性を低下させてしまうという問題があった。このため、ゴム組成物にシランカップリング剤を添加するのではなく、シリカをシランカップリング剤で前処理することが提案されている（例えば特許文献 2～6 参照）。しかしながら、このような前処理シリカには、前処理に用いるシランカップリング剤の量を増やすと、シランカップリング剤同士の反応によりシリカが凝集し、ゴム組成物の粘度が上昇してしまうという問題が依然としてある。

【0003】

【特許文献 1】 米国特許第 4141751 号

【特許文献 2】 EP 0177674

【特許文献 3】 特開昭 59-206469 号公報

【特許文献 4】 特開平 5-17705 号公報

【特許文献 5】 特開平 9-328631 号公報

【特許文献 6】 特開 2002-3652 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、前記したシランカップリング剤に起因するシリカ配合ゴム組成物の問題を回避して、加工性、シリカ分散性、耐摩耗性及びウェット制動性能などを改良したゴム組成物を提供することにある。

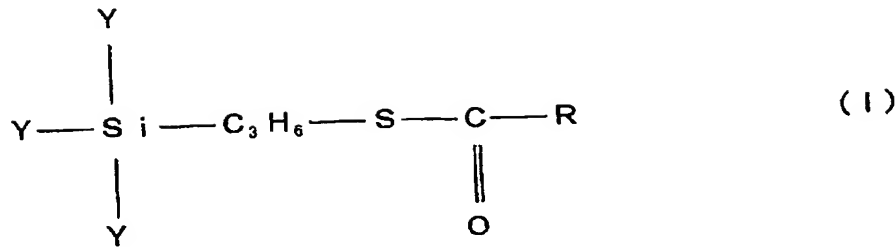
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に従えば、式 (I) :

【0006】

【化1】



【0007】

(式中、Yは独立にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ又はアセトキシ基を示し、Rは環式もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ の炭化水素基を示す)で表わされる少なくとも1種のシランカップリング剤Xで表面処理したシリカが提供される。

【0008】

本発明に従えば、前記シランカップリング剤Xで表面処理したシリカのかさ密度保持率が50～150%である前記シランカップリング剤で表面処理したシリカが提供される。

【0009】

本発明に従えば、更に、少なくとも1種のジエン系ゴムを含むゴム成分100重量部に前記シランカップリング剤Xで予め表面処理したシリカ20～100重量部を含んでなるゴム組成物が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明者らは、シリカと反応性のトリアルコキシシリル基を一端に有する3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシランで表面処理したシリカをゴム組成物中に配合することにより、補強性を損なうことなく、シランカップリング剤同士の反応を抑制してシリカの分散性を向上させることができ、それによってゴム組成物のムーニー粘度を低く維持し、且つ、ムーニー粘度の混合温度依存性が小さいゴム組成物が得られることを見出し、更にそのゴム組成物を用いることにより、耐摩耗性、ウェットスキッド性能などに優れた空気入りタイヤが得られることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に係るゴム組成物に配合されるゴム成分としては、従来よりタイヤ用、その他として一般に使用されている任意のジエン系ゴム、例えば各種天然ゴム(NR)、各種ポリイソプレンゴム(IR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、各種アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)などをあげることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。本発明に係るゴム組成物において、前記ゴム成分が天然ゴム(NR)を好ましくは10重量%以上、更に好ましくは15～80重量%、そしてスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)を好ましくは20重量%以上、更に好ましくは20～85重量%、更に任意的な他のジエン系ゴムを必要に応じて配合することにより、動的弾性率 E' 等のゴム物性の温度依存性が小さくなり、広範囲な温度領域、特に低温領域におけるウェットスキッド性能が更に向上する。

【0012】

本発明において使用するシリカとしては従来よりタイヤ用などに使用されている任意のシリカ、例えば天然シリカ、合成シリカ、より具体的には沈降シリカ、乾式シリカ、湿式シリカとすることができる。本発明によれば、このシリカを前記式(1)で表わされるシ

ランカップリング剤 X と均一に混合、表面処理させて使用する。この表面処理はシリカと式 (I) のシランカップリング剤 X のトリアルコキシシリル基 ($-SiT_3$) との反応等の化学的又は物理的結合によるものである。なお、シランカップリング剤は加水分解、縮合等の前処理を行ってからシリカで表面処理してもよい。またシリカとシランカップリング剤の反応を完結させるためにはシランカップリング剤を事前に加水分解、縮合させてからシリカと反応させる方法、加熱熟成する方法、触媒 (例えば酸・アルカリ・スズ/アルミニウムなどの有機金属触媒) などの反応加速剤を添加する方法なども使用できる。

【0013】

本発明において使用するシランカップリング剤 X は公知の方法で合成することができる。具体的には特開 2001-505225 号公報 (充填剤含有ゴム) に開示される方法を用い、相当するメルカプトシランと酸無水物又は酸クロライドの反応又は相当するメルカプトシランとチオエステルのエステル交換反応により得ることができる。なお、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランはクロンプトン社より N X T シランとして市販されている。

【0014】

シリカ粒子は公知の方法を用いて表面処理することができる。具体的には乾式反応法、湿式反応法などの方法を挙げることができる。乾式反応法はヘンシェルミキサーなどの高速攪拌可能な装置にシリカ粒子を仕込み、攪拌したシランカップリング剤あるいはシランカップリング剤の部分加水分解液を滴下する方法がある。滴下法は均一にシリカ粒子にシランカップリング剤が処理されることが望ましく、公知の方法を使用することができる。例えば、霧状に噴霧する方法、気体状のシランを導入する方法が知られている。シランカップリング剤とシリカ粒子表面の水酸基の反応性を高める公知の反応方法を用いることができる。例えば、加熱熟成する方法、酸、アルカリ、スズ、アルミなどの有機金属触媒の縮合触媒を使用する方法が挙げられる。湿式反応法は、シリカ粒子をシランカップリング剤の加水分解性溶媒 (水、またはアルコールもしくはこれらの混合溶媒) に溶解した溶解中で反応し、必要に応じてその後、乾燥させる方法である。シランカップリング剤とシリカ粒子表面の水酸基の反応性を高める公知の反応方法を用いることができる。例えば、後熟処理する方法、酸、アルカリ、スズ、アルミなどの有機金属触媒などの縮合触媒を使用する方法が挙げられる。

【0015】

本発明においては、シランカップリング剤 X のかさ密度保持率を好ましくは 50~150%、更に好ましくは 60~110% とするのがよい。ここでかさ密度保持率 (%) とは下記式 (I) で表わされる。

【0016】

【数1】

(表面処理後のかさ密度-表面処理前のかさ密度)

× 100

表面処理前シリカのかさ密度 × シランカップリング剤処理率

【0017】

このかさ密度保持率が少な過ぎると十分な表面処理量が得られないため所望の効果が得にくく、逆に多過ぎると表面処理が均一に行なわれず、ゴム中への分散性や加工性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。なお、上記かさ密度の測定は J I S K 5101 に準拠して行ない、表面処理シリカから無作為にサンプリングした 3 点の試験サンプルで評価した。

【0018】

本発明において使用するシランカップリング剤で表面処理したシリカはゴム成分100重量部に対し20~100重量部、好ましくは30~100重量部配合する。この配合量が少な過ぎるとウェットスキッド性能が低下するので好ましくなく、逆に多過ぎるとシリカの分散性が悪化し、耐摩耗性が低下するので好ましくない。本発明に従ったシリカとシランカップリング剤Xとの反応比については特に限定はないが、シリカ重量に対しシランカップリング剤が1~25重量%であるのが好ましく、4~25重量%であるのが更に好ましい。

【0019】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどのその他の補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0020】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0021】

標準例1、実施例1~4及び比較例1~5サンプルの調製

表Iに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を3リットルの密閉型ミキサーで5分間混練し、 $165 \pm 5^\circ\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて以下に示す試験法で未加硫物性を評価した。結果は表Iに示す。

【0022】

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2\text{cm}$ の金型中で 160°C で30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表Iに示す。

【0023】

ゴム物性評価試験法

ムーニー粘度 (ML_{1+4}) : JIS K-6300に準拠して、 130°C 、 160°C 及び 180°C で混合したものについて測定。

ペイン効果：周波数20Hz、初期歪10%、振幅0.08~10%の条件で E' 及び E'' を測定し、cole-coleプロットより $E'(0)$ 及び $E'(\infty)$ を求め、 $E'(0) - E'(\infty)$ を計算した。 $E'(0) - E'(\infty)$ の値が小さいほどフィラーの分散性が優れていることを示す。

【0024】

耐摩耗性：ランボーン摩耗試験機を用いて、温度 23°C /スリップ率50%の条件で摩耗損失体積を測定した。表Iでは標準例1を、そして後の表IIでは標準例2を、100として指数表示した。この数値が大きいほど耐摩耗性に優れていることを示す。

【0025】

$M300/M100$: JIS K-6251に従って、300%モジュラス ($M300$) と100%モジュラス ($M100$) を測定。なお $M300/M100$ の値が大きいほど補強性に優れていることを示す。

【0026】

ウェットスキッド性能：周波数20Hz、初期歪10%、振幅±2%の条件で 0°C の $\tan \delta$ を測定した。このときの $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ の値はウェットスキッド抵抗性に相関し、その数値の大きい方がウェットスキッド抵抗に優れることを示す。

【0027】
【表1】

表1

	標準例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合(重量部)										
SBR	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
A2000	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
A1289	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
A1589	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT	—	—	7.7	75.6	—	—	—	—	—	—
A-1289処理シリカ(8% ^{*1})(75~82% ^{*4})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589処理シリカ(8% ^{*1})(85~90% ^{*4})	—	—	—	—	75.6	—	—	73.5	77.7	84
NXT処理シリカ(5% ^{*2})(95~99% ^{*4})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(11% ^{*2})(96~98% ^{*4})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(20% ^{*2})(75~82% ^{*4})	—	—	—	—	—	—	71.4	—	—	—
NXT処理シリカ(2% ^{*2})(95~98% ^{*4})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(30% ^{*2})(90~105% ^{*4})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CB	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
RD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CZ	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DPG	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
物性評価										
ムーニー粘度(130°C ^{*3})	100	103	110	90	91	90	80	75	65	60
ムーニー粘度(160°C ^{*3})	100	105	105	87	85	95	85	80	74	70
ムーニー粘度(180°C ^{*3})	100	92	90	98	94	95	88	83	75	73
ペイン効果(160°C ^{*3})	100	84	81	106	84	85	75	60	51	65
耐摩耗性(160°C ^{*3})	100	90	100	101	94	98	110	120	140	130
M300/M100(160°C ^{*3})	100	95	94	100	90	100	100	100	103	101
ウェットスキッド性能(160°C ^{*3})	100	95	98	105	97	100	105	110	115	112

*1: A-1289及びA-1589の処理濃度

*2: NXTシリカの処理濃度

*3: シランカップリング剤又はシランカップリング剤前処理シリカの混合温度

*4: かさ密度保持率

【0028】

表1脚注

SBR: 日本ゼオン(株)製Nipol 1502

BR: 日本ゼオン (株) 製 Nipol BR 1220
A2000: 日本シリカ工業 (株) 製 ニップシール AQ
A-1289: 日本ユニカー (株) 製 ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラ
ルフアン
A-1589: 日本ユニカー (株) 製 ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスル
ファン
NXT: 日本ユニカー (株) 製 NXT シラン

【0029】

A-1289 表面処理シリカ及び A-1589 表面処理シリカ: 日本ユニカー製 NUC A-1289 シラン又は NUC A-1589 をヘンシェルミキサーにて攪拌中の Nipsil AQ (日本シリカ工業) 中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を 150℃ にセットした防爆炉中で 1 時間乾燥して得た。

NXT 処理シリカ: 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン NXT をヘンシェルミキサーにて攪拌中の Nipsil AQ (日本シリカ工業) 中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を 150℃ にセットした防爆炉中で 1 時間乾燥して得た。なお、かさ密度保持率は前述のようにして求め、結果は表 I に示した。

【0030】

CB: 昭和キャボット (株) 製 ショウブラック N339
6C: FLEXSYS (株) 製 SANTOFLEX 6PPD
RD: 大内新興化学工業 (株) 製 ノクラック 224
亜鉛華: 東邦亜鉛 (株) 製 銀嶺 R
ステアリン酸: 日本油脂 (株) 製 ビーズステアリン酸 YR
オイル: (株) ジャパンエナジー製 プロセス X-140
CZ: 大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー CZ-G
DPG: 住友化学工業 (株) 製 ソクシノール D-G
硫黄: (株) 軽井沢製錬所製 油処理イオウ (油分 5%)

【0031】

表 I の結果から明らかなように、実施例 1~4 では、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランの処理量が 1~25% (好ましくは 4~25%) の範囲内であり、標準例に比べてムーニー粘度の低下が大きく、その混合温度依存性も小さく、更に耐摩耗性、M300/M100 (補強性)、ウェット制動性能も良好であり、ペイン効果も低下した。これに対し、比較例 1~2 では Si75 及び 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランを液体投入したために、Si69 配合よりも粘度が高い。しかしながら、180℃ 混合では粘度が低下した。これはカップリング剤含有硫黄量が少ないため、ゴム焼けが起らないためと思われる。

更に比較例 3 及び 4 では、Si69 及び Si75 を前処理したシリカを配合したため、液体投入よりも粘度低下が大きく、比較例 1 及び 2 に比して、耐摩耗性、M300/M100 (補強性)、ウェットスキッド性能も向上した。比較例 5 は、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランの処理濃度が高い場合で、カップリング剤同士の縮合反応や処理中の加水分解が起こってしまうため、粘度低下、耐摩耗性が悪化し、ペイン効果も大きくなる。

【0032】

標準例 2、実施例 5~6 及び比較例 6

サンプルの調製

表 II に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 3 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、165±5℃ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて前述の試験法で未加硫物性を評価した。結果は表 II に示す。

【0033】

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、前述の試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果を表IIに示す。

【0034】

【表2】

表II

	標準例2	比較例6	実施例5	実施例6
配合(重量部)				
SBR* ¹	80	80	80	80
BR* ¹	20	20	20	20
A2000* ¹	70	70	70	70
CB* ¹	10	10	10	10
6C* ¹	2	2	2	2
RD* ¹	2	2	2	2
亜鉛華* ¹	2	2	2	2
ステアリン酸* ¹	1	1	1	1
オイル* ¹	10	10	10	10
CZ* ¹	2.2	2.2	2.2	2.2
DPG* ¹	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄* ¹	1.6	1.6	1.6	1.6
A-1289* ¹	—	処理法2	—	—
NXT* ¹	処理法1	—	処理法2	処理法3
かさ密度保持率(%)	23.5~170	75~82	95~98	96~99
物性評価				
ムーニー粘度(130℃)* ¹	100	95	68	66
ムーニー粘度(160℃)* ¹	100	85	73	71
ムーニー粘度(180℃)* ¹	100	103	79	75
ペイン効果* ¹	100	106	51	48
耐摩耗性* ¹	100	103	143	144
M300/M100* ¹	100	100	103	104
ウェットスキッド性能* ¹	100	104	114	115

【0035】

表II脚注

*1:表I参照

【0036】

標準例2: Nipsil AQ (日本シリカ工業) 300gをステンレス製ボウルにとり

出証特2005-3009037

、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン 30 g を加えて、ステンレス製スパチュラを用いて5分間攪拌することにより処理シリカを調整した後、かさ密度保持率を測定した。まず、処理シリカから無作為に選んだ各 20 g、3 点の試験サンプルを採取した。第一サンプルを 0.50 mm のふるいを通して分散落下させ、30.0 ml のステンレス製シリンダに受け取った。シリンダに落下したシリカが山盛りになったところで直線状へらですり切り、シリンダ内の重量を測定したところ 7.369 g であった。下記式によりかさ密度を求めた。

かさ密度 $0.24563 \text{ (g/ml)} \div 7.369 \text{ (g)} / 30 \text{ (ml)}$
今回処理に使用したシリカのかさ密度は 0.240 g/ml であったのでかさ密度保持率は下記の式で求めた。

$(0.24563 - 0.240) / (0.240 \times 0.10) \times 100 = 23.5 \text{ (\%)}$
同様にして残りのサンプルの測定を行ったところ 170%、50.8% であり、かさ密度保持率範囲が 23.5% ~ 170% であることが確認された。(処理法 1)

【0037】

比較例 6：日本ユニカー製 NUCA-1289 シラン 30 g をヘンシェルミキサーにて攪拌中の Nipsil AQ (日本シリカ工業) 300 g 中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を 150℃ に設定した防爆炉中で 1 時間乾燥した。標準例 2 と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、75 ~ 82% であることが確認された。(処理法 2)

【0038】

実施例 5：3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン NXT シラン 30 g をヘンシェルミキサーにて攪拌中の Nipsil AQ (日本シリカ工業) 300 g 中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を 150℃ に設定した防爆炉中で 1 時間乾燥した。標準例 2 と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、95 ~ 98% であることが確認された。(処理法 2)

【0039】

実施例 6：実施例 5 においてシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を防爆炉中で乾燥しなかった以外は実施例 5 と同様に処理した。標準例 2 と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、96 ~ 99% であることが確認された。(処理法 3)

【0040】

標準例 3、実施例 7 ~ 10 及び比較例 7 ~ 11

サンプルの調製

表 III に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 3 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、 $165 \pm 5^\circ\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて前述の試験法で未加硫物性を評価した。結果は表 III に示す。

【0041】

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ の金型中で 160°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、 $\Delta E'$ (E' の温度依存性) 及び低温ウェットスキッド性能を除き、前述の試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果を表 III に示す。

【0042】

【表3】

表III

	標準例3	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
配合(重量部)										
SBR ^{*2}	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
NR ^{*3}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
A2000 ^{*1}	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
A1289 ^{*1}	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
A1589 ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1289処理シリカ(8% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589処理シリカ(8% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(5% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(11% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(20% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(2% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NXT処理シリカ(30% ^{*1})	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CB ^{*1}	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
6C ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
RD ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華 ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸 ^{*1}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル ^{*1}	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CZ ^{*1}	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DPG ^{*1}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄 ^{*1}	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
物性評価										
ムーニー粘度(130℃)	100	103	110	90	91	90	80	75	65	60
ムーニー粘度(160℃)	100	105	105	87	85	95	85	80	74	70
ムーニー粘度(180℃)	100	92	90	98	94	95	88	83	75	73
ペイン効果(160℃ ^{*3})	100	84	81	106	84	85	75	65	60	70
耐摩耗性(160℃ ^{*3})	100	90	100	101	94	98	105	115	130	120
△E [*]	100	92	75	90	95	100	73	70	67	65
低温ウェットスキッド性能	100	95	98	105	97	100	105	110	115	112

(注) 上記処理シリカのかさ密度保持率の値も表1参照。

【0043】

表III脚注

*1: 表I参照

*2: 日本ゼオン(株)製Nipol 1502

* 3 : 天然ゴム (TSR 20)

【0044】

$\Delta E'$: -20°C 及び 20°C における E' (動的弾性率) の差を標準例 3 (表 III) 又は標準例 4 (表 IV) の値を 100 として指数表示した。この値が小さいほど E' の温度依存性が小さいことを示す。

低温ウェットスキッド性能: プリティッシュスタンダードポータブルスキッドテスター (スタンレイ・ロンドン社製) を用いて、湿潤路面 (水温 8°C) の条件下で測定し、標準例 3 及び 4 を 100 として指数表示した。数値は大きいほど低温ウェットスキッド性能に優れることを表す。

【0045】

標準例 4、実施例 11 ~ 12 及び比較例 12サンプルの調製

表 IV に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 3 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、 $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて前述の試験法で未加硫物性を評価した。結果は表 IV に示す。

【0046】

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ の金型中で 160°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、前述の試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果を表 IV に示す。

【0047】

【表4】

表IV

	標準例4	比較例12	実施例11	実施例12
<u>配合(重量部)</u>				
SBR* ²	80	80	80	80
NR* ³	20	20	20	20
A2000* ¹	70	70	70	70
CB* ¹	10	10	10	10
6C* ¹	2	2	2	2
RD* ¹	2	2	2	2
亜鉛華* ¹	2	2	2	2
ステアリン酸* ¹	1	1	1	1
オイル* ¹	10	10	10	10
CZ* ¹	2.2	2.2	2.2	2.2
DPG* ¹	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄* ¹	1.6	1.6	1.6	1.6
A-1289* ¹	—	処理法2	—	—
NXT* ¹	処理法1	—	処理法2	処理法3
かさ密度保持率(%)	38~160	78~84	96~98	97~99
<u>物性評価</u>				
ムーニー粘度(130℃)	100	90	65	64
ムーニー粘度(160℃)	100	87	74	72
ムーニー粘度(180℃)	100	98	75	74
ペイン効果	100	106	60	59
耐摩耗性	100	101	130	130
ΔE'	100	90	67	66
低温ウェットスキッド性能	100	104	115	116

【0048】

表IV脚注

*1: 表I 参照

*2: 日本ゼオン(株)製Nipol 1502

*3: 天然ゴム(TSR20)

【0049】

*4: 表II脚注参照

【0050】

標準例4: NipsilAQ(日本シリカ工業)300gをステンレス製ボウルにとり、
3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン30gを加えて、ステンレス製スパチ

出証特2005-3009037

ュラを用いて5分間攪拌して、一部をソックスレー抽出法、元素分析法により分析した。標準例2と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、38~160%であることが確認された。(処理法1)

【0051】

比較例12: 日本ユニカー製NUC A-1289シラン30gをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ (日本シリカ工業) 300g中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を150℃にセットした防爆炉中で1時間乾燥した。標準例2と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、78~84%であることが確認された。(処理法2)

【0052】

実施例11: 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランNXTシラン30gをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ (日本シリカ工業) 300g中にゆっくり添加し、乾式表面処理シリカ粒子を調製した。このシランカップリング剤表面処理シリカ粒子を150℃にセットした防爆炉中で1時間乾燥した。標準例2と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、96~98%であることが確認された。(処理法2)

【0053】

実施例12: 防爆炉中での乾燥を行わなかった以外は実施例11と同様にして処理した。標準例2と同様の方法でかさ密度保持率の範囲を測定し、97~99%であることが確認された。(処理法3)

【0054】

前述の如く、従来技術では、シリカ含有ゴム組成物にはシランカップリング剤として、典型的には、ビス-3-トリエトキシシリルプロピル-テトラスルフィド(Si69)が使用されているが、この化合物はシリカとの反応サイトであるトリエトキシシリル基を2個有するため、処理濃度を増大させるとシランカップリング剤同士の反応が起こってシリカが凝集して粘度が上昇する。また、トリメトキシシリル基を1個、硫黄原子を1個有するγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが処理材料として使用することが可能であるが、メルカプト基が活性なため、混合中にヤケを生じ、粘度上昇をもたらす。これに対し、本発明に従って、シリカを3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシランで、好ましくはシリカ重量の4~25重量%で処理したシリカを配合することによりゴム組成物のムーニー粘度を低く維持することができる。また、従来のシランカップリング剤(Si69)処理シリカ配合では、ムーニー粘度を低く維持するために140~165℃で混合する必要があり、そのためにシランカップリング剤に含まれる硫黄によるゴム焼けや分子切断により発生したポリマーラジカル同士が反応してゲル化が起るのに対し、本発明に従って3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシランで前処理したシリカを配合したゴム組成物はムーニー粘度の混合温度依存性が非常に小さく、混合によるムーニー粘度のバラツキが小さくなると共に120~130℃程度の温度で混合できるため、シランカップリング剤に含まれる硫黄によるゴム焼けや分子切断により発生したポリマーラジカル同士の反応が起らず、過剰なゲル生成を抑制できる。また、通常のモノ又はジスルフィド型のシランカップリング剤を使用した場合には、テトラスルフィド型のSi69を使用した場合に比較してゴムの補強性は低下するが、本発明の3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシランで前処理したシリカを配合した系ではSi69と同等以上の補強性を有する。

【産業上の利用可能性】

【0055】

以上の通り、本発明に従ったシリカ配合ゴム組成物は、補強性を損なうことなく、耐摩耗性やウェットスキッド性能などを改良することができるので、例えば乗用車用トレッドゴム、特に、使用温度域の低い市場に対応した乗用車用トレッドゴムなどに使用するのに好適である。

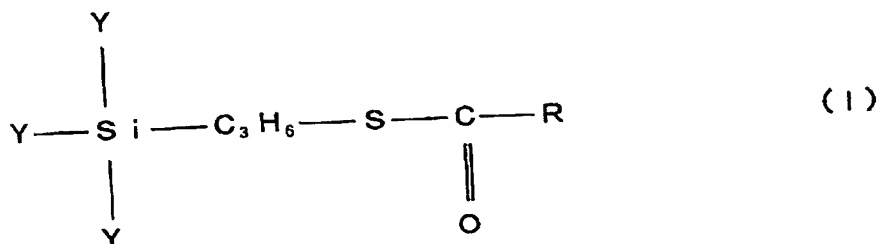
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 シリカ配合ゴム組成物におけるシランカップリング剤に起因する問題の回避

【解決手段】 少なくとも1種のジエン系ゴムを含むゴム成分100重量部並びに式(I)

【化1】



(式中、Yは独立にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ又はアセトキシ基を示し、Rは環式もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれるC₁～C₁₈の炭化水素基を示す)で表わされる少なくとも1種のシランカップリング剤Xで予め表面処理したシリカ20～100重量部を含んでなるゴム組成物。

【選択図】 なし

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003-388097
【承継人】	
【識別番号】	000110077
【氏名又は名称】	東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
【代表者】	伊勢村 美治
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	057222
【納付金額】	4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-388097	
受付番号	50401960041	
書類名	出願人名義変更届	
担当官	小野木 義雄	1616
作成日	平成17年 2月 4日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年11月17日

特願 2 0 0 3 - 3 8 8 0 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 8 8 0 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 3 3 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ユニカー株式会社

特願 2003-388097

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日

1996年10月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017530

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-388097
Filing date: 18 November 2003 (18.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse